

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-226253  
(P2000-226253A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト*(参考)
C 0 4 B 35/195		C 0 4 B 35/16	A 4 G 0 1 9
B 2 8 B 3/20		B 2 8 B 3/20	K 4 G 0 3 0
3/26		3/26	A 4 G 0 5 4
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z

審査請求 有 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平11-26499	(71)出願人	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(22)出願日	平成11年2月3日(1999.2.3)	(72)発明者	野口 康 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内
		(72)発明者	牧野 恭子 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日 本碍子株式会社内
		(74)代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 コージェライト質セラミックハニカム構造体の薄壁化及び高セル密度化することができるとともに、押出成形時における成形性（特に、流動性および保形性）、機械的強度（静水圧破壊強度）及び触媒担持特性の向上に寄与することができるコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】 押出成形用のコージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有するコージェライト化生原料を65重量%以上含有し、且つ平均粒径が5μm以上、BET比表面積が10m<sup>2</sup>/g以下であるカオリンを10重量%以上配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コージェライト化原料に成形助剤を添加混練して原料バッチとした後、この原料バッチを押出成形により成形、乾燥し、次いで焼成することにより、結晶相の主成分がコージェライトであるハニカム構造体を製造する方法であって、押出成形用のコージェライト化原料バッチ中に、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有するコージェライト化生原料を 65 重量%以上含有し、且つ平均粒径が  $5\mu\text{m}$  以上、BET 比表面積が  $10\text{m}^2/\text{g}$  以下であるカオリンを 10 重量%以上配合することを特徴とするコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 2】 カオリンの平均粒径/BET 比表面積の値が、1 以上である請求項 1 に記載のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 3】 コージェライト化原料バッチにおいて、押出ダイスの隔壁厚未満に分級したコージェライト化原料を用いる請求項 1 又は 2 に記載のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 4】 押出成形時に、スリット幅が  $110\mu\text{m}$  以下の押出ダイスを使用する請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

【請求項 5】 コージェライト質セラミックハニカム構造体の流路方向の  $40\sim 800^\circ\text{C}$  間の熱膨張係数が  $0.8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下であるとともに、気孔率が  $24\sim 38\%$ 、アイソスタティック強度が  $10\text{kg}/\text{cm}^2$  以上である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コージェライト質セラミックハニカム構造体を押出成形して製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コージェライト質セラミックハニカム構造体は、自動車及び産業用の排ガス浄化触媒担体、フィルター、熱交換体等として利用されている。近年、工業技術の進歩に伴い、特に自動車用排ガス装置に用いるセラミックハニカム触媒担体の容積の縮小即ち触媒性能の向上、ライトオフ性能の向上、燃費性能改良およびエンジンの出力向上のための低圧力損失化、ケーシングへのキャンニングのコストダウンのための強度向上、更に触媒活性を高めるためにエンジン近傍に設置する必要性があるため、耐熱衝撃性の向上と強度の向上が強く望まれていた。

【0003】 このため、触媒性能向上のためのハニカム構造体のリブの薄壁化、高セル密度化及び低圧力損失化のためのセル密度を維持したままのハニカム構造体のリブの薄壁化が、従来より検討されてきたが、多孔性

のコージェライト質セラミックハニカム構造体の薄壁化による強度の低下と、押出成形時の口金スリット幅の減少により使用原料（特に、マグネシア源原料）を微粒化するため、大幅な熱膨張率の上昇を伴う問題があった。

【0004】 また、コージェライトセラミックスの緻密化は難しく、特に室温から  $800^\circ\text{C}$  までの熱膨張係数が  $2.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下を示すような低膨張性を示すコージェライト素地では、カルシア、アルカリ、ソーダのような融剤となるべき不純物量を極めて少量に限定する必要があるため、ガラス相が非常に少なくなり、多孔質体となる。

【0005】 特に、自動車排ガス浄化用触媒担体として近年使用されているコージェライト質セラミックハニカム構造体は、室温から  $800^\circ\text{C}$  までの熱膨張係数が  $1.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下であることを必要とするため、不純物の少ない厳選されたタルク、カオリン、アルミナ等の原料を使用しても、気孔率はせいぜい  $20\sim 45\%$  の範囲のものに過ぎず、特に気孔率  $30\%$  以下のハニカム構造体では、不純物量の増加、原料の微粒化が必要であり、室温から  $800^\circ\text{C}$  までの熱膨張係数が  $1.0\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下のものは得られなかった。

【0006】 更に、比較的低気孔率のコージェライト質ハニカム構造体においては、乾燥及び焼成工程での収縮が大きいため、亀裂が発生しやすく、歩留り良く大きな寸法のハニカム構造体を製造することは困難であった。

【0007】 これらを解消するために、特公平 4-70053 号公報では、コージェライトセラミックスの気孔率を  $30\%$  以下に緻密化し、セラミック自体を高強度にする方法が開示されている。これは、押出成形時に生じるハニカムセルの変形によって、ハニカム構造体の外壁及び外周方向からの圧縮荷重であるアイソスタティック強度の低下を防止するために、コージェライトセラミックスの気孔率を  $30\%$  以下にすることにより、セラミック自体を緻密化し、高強度化したものである。

【0008】 しかしながら、上記の方法では、コージェライトセラミックスの気孔率が  $30\%$  以下であるため、コージェライト質セラミックハニカム構造体の触媒担持特性の向上が望めないとともに、押出成形時における成形性が良好でなく、コージェライト質セラミックハニカム構造体の薄壁化及び高セル密度化についても十分であるとはいえなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は上記した従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、コージェライト質セラミックハニカム構造体の薄壁化及び高セル密度化することができるとともに、押出成形時における成形性（特に、流動性及び保形性）、機械的強度（静水圧破壊強度）及び触媒担

持特性の向上に寄与することができるコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法を提供するものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、コーゼライト化原料に成形助剤を添加混練して原料バッチとした後、この原料バッチを押出成形により成形、乾燥し、次いで焼成することにより、結晶相の主成分がコーゼライトであるハニカム構造体を製造する方法であって、押出成形用のコーゼライト化原料バッチ中に、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有するコーゼライト化生原料を65重量%以上含有し、且つ平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるカオリンを10重量%以上配合することを特徴とするコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法が提供される。このとき、カオリンの平均粒径/BET比表面積の値が、1以上であることが好ましい。

【0011】 また、本発明では、コーゼライト化原料バッチにおいて、押出ダイスの隔壁厚未満に分級したコーゼライト化原料を用いることが好ましい。

【0012】 更に、本発明では、コーゼライト質セラミックハニカム構造体の流路方向の $40\sim 800^\circ\text{C}$ 間の熱膨張係数が $0.8\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であるとともに、気孔率が $24\sim 38\%$ 、アイソスタティック強度が $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましい。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】 本発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法は、押出成形用のコーゼライト化原料バッチ中に、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなる結晶水を有するコーゼライト化生原料を65重量%以上含有することにある。これにより、押出成形時における坏土の流動性及び押出成形後のハニカム成形体の保形性を向上することができる。

【0014】 上記のように、本発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法では、コーゼライト化生原料としてタルク、カオリン、水酸化アルミニウムの3種の生原料を同時に使用することが重要である。また、コーゼライト化原料バッチ中のコーゼライト化生原料の含有量が65重量%以上、より好ましくは70重量%以上であることが、押出成形時の押出圧力の上昇を防止し、押出成形後の保形性を向上させるために好ましい。更に、仮焼タルク、仮焼カオリン、アルミナの増量は、坏土の流動性を著しく劣化させる原因となるため、必要最小限にすることが好ましい。

【0015】 しかしながら、コーゼライト化生原料は、セル変形の無い薄壁ハニカム構造体を押出成形するには好適であるが、コーゼライト質セラミックハニカム構造体の焼成クラックの発生の原因となる。

【0016】 このため、本発明のコーゼライト質セ

ラミックハニカム構造体の製造方法では、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるカオリンをコーゼライト化原料バッチに10重量%以上配合することが重要である。このように、上記の特性を有するカオリンをコーゼライト化原料バッチに配合することにより、押出可能な坏土を得るために必要な水比を必要最小限にすることができるため、見かけ上粒子の体積分率は大きくなり、粒子間の距離を短くすることができる。上記のように作製された坏土は、押出成形工程において、一旦せん断による歪みを受けた後に、せん断から開放された場合、回復（再凝集）に要する時間を短くすることができるため、成形体の保形性を向上させることができる。このとき、カオリンの平均粒径/BET比表面積の値が、1以上であることが好ましい。

【0017】 一方、コーゼライト化原料バッチに配合するカオリンが微粒（ $5\mu\text{m}$ 未満）であり、且つ高いBET比表面積（ $10\text{m}^2/\text{g}$ 超過）を有する場合、表面エネルギーが高いほど分散系の粘度が高くなるため、押出可能な坏土を得るために必要な水比が増大し、見かけ上粒子の体積分率は小さくなり、粒子間の距離が増大し、押出成形工程において、一旦せん断による歪みを受けた後に、せん断から開放された時の回復（再凝集）に要する時間が長くなり、成形体の保形性が低下してしまう。

【0018】 また、上記のカオリンをコーゼライト化原料バッチに10重量%以上、より好ましくは15～25重量%配合することにより、無機電解質であり、水の存在下で端面が負に、剥離面が正に帯電する特異な粉体であるカオリンの特性を、坏土のレオロジー特性に大きく反映することができるため、押出成形工程において、押出ダイスを通り抜ける際の高せん断状態ではより変形しやすく、押出ダイスを通り抜けた後のせん断から開放された状態では変形しにくい好適な坏土を得ることができる。

【0019】 また、本発明で用いるコーゼライト化原料バッチは、押出ダイスの隔壁厚未満に分級したコーゼライト化原料を用いることが好ましい。これにより、押出ダイスのスリットに詰まることを防止し、ハニカムのリブに欠損のない良好な成形体を得ることができる。

【0020】 尚、本発明のコーゼライト化生原料で用いたタルクは、結晶子（単結晶）の小さいマイクロタルクであることが好ましい。また、水酸化アルミニウムは、バイヤー法にて、結晶析出後、薄層化のため、粉碎処理された高BET比表面積であるものが好ましい。ここで、BET比表面積は、Brunauer, Emmett及びTellerの気体吸着理論（BET等温式）より求めた固体の単位質量当りの表面積をいい、多分子層の面積を計算して表面積を決定する方法である。

【0021】 更に、本発明により得られたコーゼラ

イト質セラミックハニカム構造体の40～800℃間の熱膨張係数が、流路方向に $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましい。これは、熱膨張係数[CTE]（ハニカム焼成体の流路方向）が $0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ を超えると、円筒状のハニカム構造体（直径100mm程度）の耐熱衝撃性[Esp]が700℃を下回り、自動車用排ガス触媒担体の使用に耐えられないからである。

【0022】 次に、本発明のコーゼライト質セラミックハニカム構造体の製造方法を詳細に説明する。コーゼライト質ハニカム構造体のコーゼライト化原料バッチは、主成分の化学組成が、 $\text{SiO}_2$ ：42～56重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：30～45重量%、 $\text{MgO}$ ：12～16重量%になるように、タルク、カオリン、水酸化アルミニウムよりなるコーゼライト化生原料を65重量%以上、残部を仮焼カオリン、アルミナ、シリカ、仮焼タルク等で調合したものである。このコーゼライト化原料バッチに、水、メチルセルロース等の有機結合剤及び可塑剤を加え、混合・混練後、押出成形を用いてハニカム成形体を成形した。次に、ハニカム成形体を乾燥させ、1350～1440℃の温度で焼成することにより、コーゼライト質セラミックハニカム構造体（ハニカム焼成体）を得ることができる。

【0023】 このとき、平均粒径が5μm以上、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるカオリンを所定量（10重量%以上）配合することにより、押出成形時の流動性に優れ、且つ押出成形後の自重変形に対する保形性も兼ね備えた坏土が得られるため、薄壁、高セル密度（例えば、壁厚：40μm、セル密度：200セル/ $\text{cm}^2$ ）のハニカム構造体を製造することができる。また、上記のように薄壁ハニカム構造体を製造することにより、押出成形後のハニカム成形体のセル変形及び焼成後のハニカム焼成体の熱膨張係数が極めて少なく、気孔率24～38%のハニカム焼成体におけるアイソスタティック強度を $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上にする可以同时に、気孔率が30%以上の場合、触媒担持特性も向上させることができる。

【0024】 尚、水酸化アルミニウム、カオリンの結晶水脱水温度領域での昇温速度は、コーゼライト質セラミックハニカム構造体ハニカム構造体のクラック発生を防止するために、 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 以下に抑制することが好ましく、焼成前に脱バインダー処理を行っても有効である。

【0025】

【実施例】 本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。尚、各例によって得られたコーゼライト化原料、ハニカム成形体及びハニカム焼成体は、以下に示す方法により性能を評価した。

【0026】 （坏土の流動性の測定方法）坏土をスリット厚100μmの押出ダイス（口金）からある特定のプランジャー圧力にて押し出した時のハニカムの押し出しスピードを測定した後、その圧力、押し出しスピードおよびスリットの厚さから、押出ダイス通過時のせん断速度を計算し、その値を見かけ粘度（ $\text{MPa} \cdot \text{s}$ ）に換算した。この見かけ粘度（流動性指標粘度）が小さいほど、その坏土の流動性は優れたものとなる。

【0027】 （ハニカム成形体の保形性の測定方法）坏土をプランジャーより押し出し一定の大きさ（25mmφ×30mmL）の中実体とし、オートグラフを用い圧縮速度1mm/sで圧縮した時の負荷加重（kgf）を測定する。この時の応力-歪曲線から見かけヤング率（切片での傾き）を算出、そして見かけ粘度（ $\text{MPa} \cdot \text{s}$ ）を算出した。この見かけ粘度（保形性指標粘度）が大きいほど、ハニカム成形体の保形性は優れたものとなる。

【0028】 （リブの欠損個数の測定方法）所定の壁厚で、62個/ $\text{cm}^2$ の四角セル形状を有する直径100mmのハニカムを100mm押し出した時のセルの欠損個数を測定した。

【0029】 （粒度の測定方法）マイクロメリティックス社製セディグラフ（X線沈降法）で測定した。

【0030】 （BET比表面積の測定方法）マイクロメリティックス社製フローソープII2300（レーザ回折法）で測定した（ $\text{He}$  [30%]/ $\text{N}_2$  [70%]ガスを吸着ガスとして使用した）。

【0031】 （気孔率の測定方法）水銀圧入法的全細孔容積から気孔率を換算した（このとき、コーゼライト真比重を2.52とした）。

【0032】 （耐熱衝撃性の測定方法）電気炉に室温のハニカム構造体（ハニカム焼成体）を投入し、30分保持後、再度室温に取り出した時、破壊があるかどうかを打音判定により測定した（600℃から50℃ステップアップ、安全温度[℃]を表示）。

【0033】 （アイソスタティック強度の測定方法）フレキシブルチューブ内にハニカム構造体（ハニカム焼成体）を挿入し、水圧による均等圧を掛け、部分破壊を生じた圧力（ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ）を測定した（10個の試料の平均値）。

【0034】 （実施例1～8、比較例1～4）コーゼライト化原料として表1に示す調合割合に従ってそれぞれ調合し、原料100重量%に対してメチルセルロース4重量%と添加水を加え、混練し、押出成形可能な坏土とした。得られた坏土の流動性の測定結果を表2に示す。

【0035】

【表1】

	カオリンの特性			調合割合（重量％）							カオリン + タルク + 水酸化アルミニウム の合計 （重量％）	コージェライト 化原料の合計 （重量％）
	BET比 表面積 （m <sup>2</sup> /g）	平均 粒子径 （μm）	平均粒 径/BET	カオリン	タルクA	タルクB	仮焼 カオリン	アルミナ	水酸化 アルミニウム	シリカ		
実施例 1	4	15	3.750	21	39	—	13	9	13	5	73	100
実施例 2	6	11	1.833	21	—	39	13	9	13	5	73	100
実施例 3	8	9	1.125	21	—	39	13	9	13	5	73	100
実施例 4	10	10	1.000	21	—	39	13	9	13	5	73	100
実施例 5	10	10	1.000	10	—	39	23	7	16	5	65	100
実施例 6	8	9	1.125	34	—	39	7	11	7	2	80	100
実施例 7	6	11	1.833	47	—	39	0	14	0	0	86	100
実施例 8	5	5	1.000	21	—	39	22	5	13	0	73	100
比較例 1	12	4	0.333	21	—	39	23	9	8	0	68	100
比較例 2	6	11	1.833	7	—	40	26	9	13	5	60	100
比較例 3	4	15	3.750	21	41	—	10	21	0	7	62	100
比較例 4	6	11	1.833	21	—	39	13	9	13	5	73	100

【0036】 次に、それぞれのコージェライト化原料  
バッチである坏土を公知の押出成形法にて、所定の壁厚  
（表2のスリット幅参照）、セル数：62個／cm<sup>2</sup>の  
四角セル形状を有する直径：103mm、高さ：120  
mmの円筒形ハニカム構造体（ハニカム成形体）を成形  
後、乾燥させ、1420℃×4hr（昇温温度[1100  
0～1350℃間の平均]：60℃／hr）で焼成した  
（実施例1～8、比較例1～4）。得られたハニカム成\*

\* 形体の保形性およびリブの欠損個数の測定結果と、得ら  
れたハニカム焼成体（ハニカム構造体）の40～800  
℃における熱膨張係数（ハニカム構造体の流路方向）、  
気孔率、耐熱衝撃性、アイソスタティック強度の測定結  
果を表2に示す。

【0037】  
【表2】

	コージェライト 化原料の 分級の 有無	押出成形 時の押出 ダイスの スリット 幅（μm）	ハニカム成形体特性			ハニカム焼成体特性			
			流動性 （MPa・s）	保形性 （MPa・s）	リブの 欠損個数	熱膨張係数 （10 <sup>-6</sup> /℃） [40-800℃]	気孔率 （％）	耐熱 衝撃性 （℃）	アイソスタティック 強度 （kg/cm <sup>2</sup> ）
実施例 1	有	110	5.8	70	0	0.8	38	750	70
実施例 2	有	75	5.3	53	0	0.6	35	800	40
実施例 3	有	75	5.6	56	0	0.5	30	825	45
実施例 4	有	55	5.4	52	3	0.4	28	850	10
実施例 5	有	110	5.5	40	0	0.35	28	825	50
実施例 6	有	75	5.7	61	0	0.6	32	800	65
実施例 7	有	75	6.1	59	0	0.65	36	775	30
実施例 8	有	44	5.6	60	1	0.2	24	900	35
比較例 1	有	90	5.5	35	0	0.4	20	825	5
比較例 2	有	110	5.2	33	0	0.55	32	800	8
比較例 3	有	180	5.6	38	0	1.0	40	650	6
比較例 4	無	75	5.6	59	25	0.6	35	700	8

【0038】 （考察：実施例1～8、比較例1～4）  
図1は、コージェライト化原料バッチに水を添加した時  
における実施例1、実施例3および比較例1の流動性と  
保形性の関係を示すグラフである。坏土の流動性は、ハ  
ニカム生産時の押し出しスピード、即ち生産性を考慮し  
て、流動性指標粘度が5.5MPa・sの時における保

形性指標粘度の値を検討した。尚、平均壁厚：110μ  
m以下の薄壁ハニカムが変形等の不具合なく良好に成形  
できる保形性指標粘度は、40MPa・sであることが  
知られている。ここで、実施例1および実施例3は、平  
均粒径：5μm以上、BET比表面積：10m<sup>2</sup>/g以  
下のものを使用しているため、流動性指標粘度が5.5

MPa・sの時ににおける保形性指標粘度は、どちらも40MPa・s以上となっており、平均壁厚：110 $\mu$ m以下の薄壁ハニカムが歩留まり良く良好に形成された。また、実施例1は、実施例3と比較してカオリンの平均粒径/BET比表面積の値が大きいため、更に成形性に優れた坯土となっている。更に、実施例1～8は、平均粒径：5 $\mu$ m以上、BET比表面積：10m<sup>2</sup>/g以下のものを使用するとともに、押出ダイスのスリット幅未満に分級したコージェライト化原料を用いることにより、押出ダイスのスリットに詰まらないため、リブの欠損がほとんどない良好なハニカム成形体を得ることができた。

【0039】 一方、比較例1は、カオリンの平均粒径が4 $\mu$ m、BET比表面積が12m<sup>2</sup>/gであるため、流動性指標粘度が5.5MPa・sの時ににおける保形性指標粘度は、35MPa・sとなり、平均壁厚：110 $\mu$ m以下の薄壁ハニカムを成形した場合、セルの変形、表面の切れ、ささくれ等が発生し、良好な成形体を得ることができず、生産性が著しく低下し、静水圧破壊強度も5kg/cm<sup>2</sup>しか得ることができなかった。比較例2は、カオリンの添加量が7%、コージェライト化生原料の合計が60%であるため、押出成形時の流動性指標粘度が5.2MPa・s、保形性指標粘度が33MPa・sとなり、成形したハニカムにセルの変形、表面の切れ、ささくれ等が発生し、良好な成形体を得ることができず、静水圧破壊強度も8kg/cm<sup>2</sup>しか得ることが

できなかった。比較例3は、コージェライト化生原料の合計が62%であるため、押出成形時の流動性指標粘度が5.6MPa・s、保形性指標粘度が38MPa・sとなり、成形したハニカムにセルの変形、表面の切れ、ささくれ等が発生し、良好な成形体を得ることができず、静水圧破壊強度が6kg/cm<sup>2</sup>しか得ることができなかった。また、熱膨張係数も1.0 $\times 10^{-6}$ /°Cであるため、耐熱衝撃性の平均値は、650°Cしか得ることができなかった。比較例4は、コージェライト化原料を分級していないため、押出成形中に、押出ダイスのスリット幅以上の粗粒の原料粒子が、押出ダイスのスリットに詰まり、ハニカムのリブに25個の欠損が発生していた。このため、ハニカムの強度が劣化し、静水圧破壊強度は、8kg/cm<sup>2</sup>しか得ることができなかった。

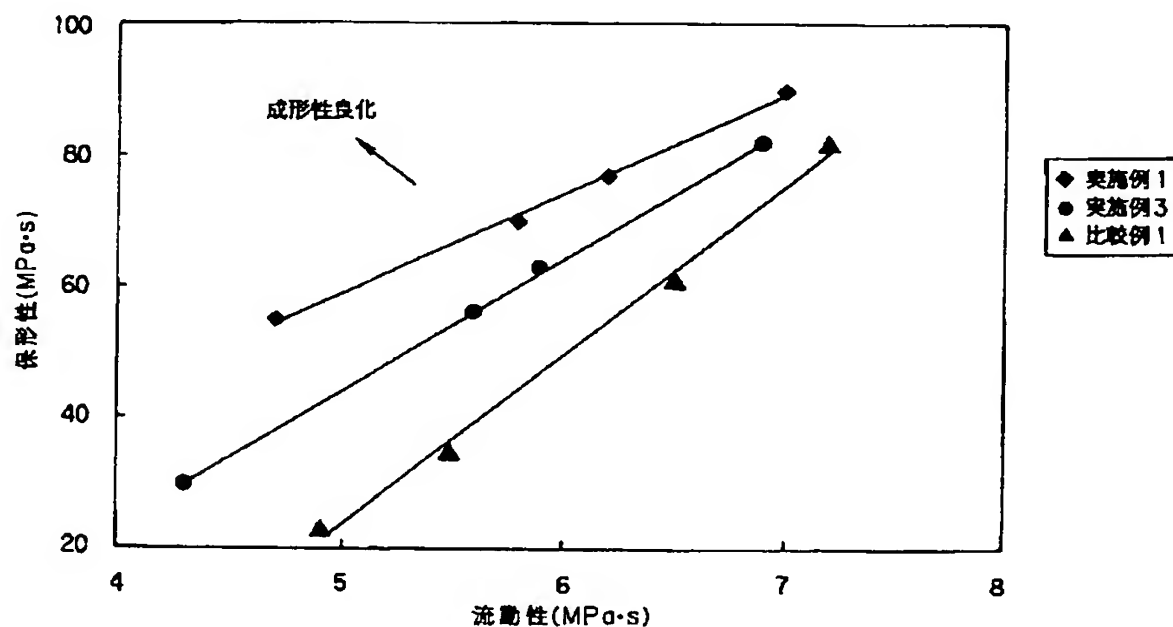
【0040】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法は、コージェライト質セラミックハニカム構造体の薄壁化及び高セル密度化することができるとともに、押出成形時ににおける成形性（特に、流動性および保形性）、機械的強度（静水圧破壊強度）及び触媒担持特性の向上に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 コージェライト化原料バッチに水を添加した時ににおける実施例1、実施例3および比較例1の流動性と保形性の関係を示すグラフである。

【図1】





## 【手続補正書】

【提出日】平成12年4月21日(2000. 4. 21)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項3】 コージェライト化原料バッチにおいて、押出ダイスのスリット幅未満に分級したコージェライト化原料を用いる請求項1又は2に記載のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項5】 コージェライト質セラミックハニカム構造体の流路方向の40～800℃間の熱膨張係数が $0.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるとともに、気孔率が24～38%、アイソスタティック強度が $10 \text{ kg f/cm}^2$ 以上である請求項1～4のいずれか1項に記載のコージェライト質セラミックハニカム構造体の製造方法。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0019】 また、本発明で用いるコージェライト化原料バッチは、押出ダイスのスリット幅未満に分級したコージェライト化原料を用いることが好ましい。これにより、押出ダイスのスリットに詰まることを防止し、ハニカムのリブに欠損のない良好な成形体を得ることができる。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0023】 このとき、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上、BET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるカオリンを所定量(10重量%以上)配合することにより、押出成形時の流動性に優れ、且つ押出成形後の自重変形に対する保形性も兼ね備えた坯土が得られるため、薄壁、高セル密度(例えば、壁厚： $40 \mu\text{m}$ 、セル密度： $200 \text{ セル}/\text{cm}^2$ )

$\text{m}^2$ )のハニカム構造体を製造することができる。また、上記のように薄壁ハニカム構造体を製造することにより、押出成形後のハニカム成形体のセル変形及び焼成後のハニカム焼成体の熱膨張係数が極めて少なく、気孔率24～38%のハニカム焼成体におけるアイソスタティック強度を $10 \text{ kg f/cm}^2$ 以上にする可以同时に、気孔率が30%以上の場合、触媒担持特性も向上させることができる。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0033】 (アイソスタティック強度の測定方法) フレキシブルチューブ内にハニカム構造体(ハニカム焼成体)を挿入し、水圧による均等圧を掛け、部分破壊を生じた圧力( $\text{kg f/cm}^2$ )を測定した(10個の試料の平均値)。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0036】 次に、それぞれのコージェライト化原料バッチである坯土を公知の押出成形法にて、所定の壁厚(表2のスリット幅参照)、セル数： $62 \text{ 個}/\text{cm}^2$ の四角セル形状を有する直径： $103 \text{ mm}$ 、高さ： $120 \text{ mm}$ の円筒形ハニカム構造体(ハニカム成形体)を成形後、乾燥させ、 $1420^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ hr}$ (昇温速度[ $1100 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 間の平均]： $60^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ )で焼成した(実施例1～8、比較例1～4)。得られたハニカム成形体の保形性およびリブの欠損個数の測定結果と、得られたハニカム焼成体(ハニカム構造体)の40～800℃における熱膨張係数(ハニカム構造体の流路方向)、気孔率、耐熱衝撃性、アイソスタティック強度の測定結果を表2に示す。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0037】

【表2】

	コーゼライト 化原料の 分級の 有無	押出成形 時の押出 ダイスの スリット 幅( $\mu\text{m}$ )	ハニカム成形体特性			ハニカム焼成体特性			
			流動性 ( $\text{MPa}\cdot\text{s}$ )	保形性 ( $\text{MPa}\cdot\text{s}$ )	リブの 欠損個数	熱膨張係数 ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) [40-800 $^{\circ}\text{C}$ ]	気孔率 (%)	耐熱 衝撃性 ( $^{\circ}\text{C}$ )	アイソSTATIC 強度 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )
実施例1	有	110	5.8	70	0	0.8	38	750	70
実施例2	有	75	5.3	53	0	0.6	35	800	40
実施例3	有	75	5.6	56	0	0.5	30	825	45
実施例4	有	55	5.4	52	3	0.4	28	850	10
実施例5	有	110	5.5	40	0	0.35	28	825	50
実施例6	有	75	5.7	61	0	0.6	32	800	65
実施例7	有	75	5.1	59	0	0.65	36	775	30
実施例8	有	44	5.6	60	1	0.2	24	900	35
比較例1	有	90	5.5	35	0	0.4	20	825	5
比較例2	有	110	5.2	33	0	0.55	32	800	8
比較例3	有	180	5.6	38	0	1.0	40	650	6
比較例4	無	75	5.6	59	25	0.6	35	700	8

## 【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】 一方、比較例1は、カオリンの平均粒径が $4\mu\text{m}$ 、BET比表面積が $12\text{m}^2/\text{g}$ であるため、流動性指標粘度が $5.5\text{MPa}\cdot\text{s}$ の時のにおける保形性指標粘度は、 $35\text{MPa}\cdot\text{s}$ となり、平均壁厚： $110\mu\text{m}$ 以下の薄壁ハニカムを成形した場合、セルの変形、表面の切れ、ささくれ等が発生し、良好な成形体を得ることができず、生産性が著しく低下し、静水圧破壊強度も $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ しか得ることができなかった。比較例2は、カオリンの添加量が7%、コーゼライト化生原料の合計が60%であるため、押出成形時の流動性指標粘度が $5.2\text{MPa}\cdot\text{s}$ 、保形性指標粘度が $33\text{MPa}\cdot\text{s}$ となり、成形したハニカムにセルの変形、表面の\*

\*切れ、ささくれ等が発生し、良好な成形体を得ることができず、静水圧破壊強度も $8\text{kgf}/\text{cm}^2$ しか得ることができなかった。比較例3は、コーゼライト化生原料の合計が62%であるため、押出成形時の流動性指標粘度が $5.6\text{MPa}\cdot\text{s}$ 、保形性指標粘度が $38\text{MPa}\cdot\text{s}$ となり、成形したハニカムにセルの変形、表面の切れ、ささくれ等が発生し、良好な成形体を得ることができず、静水圧破壊強度が $6\text{kgf}/\text{cm}^2$ しか得ることができなかった。また、熱膨張係数も $1.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるため、耐熱衝撃性の平均値は、 $650^{\circ}\text{C}$ しか得ることができなかった。比較例4は、コーゼライト化原料を分級していないため、押出成形中に、押出ダイスのスリット幅以上の粗粒の原料粒子が、押出ダイスのスリットに詰まり、ハニカムのリブに25個の欠損が発生していた。このため、ハニカムの強度が劣化し、静水圧破壊強度は、 $8\text{kgf}/\text{cm}^2$ しか得ることができなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 小谷 亘

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

Fターム(参考) 4G019 FA12

4G030 AA07 AA16 AA27 AA36 AA37  
BA34 CA10 GA14 GA21 HA01  
HA08 PA11

4G054 AA06 AB09 AC00 BD01 BD02  
BD19